Infrarot- und Raman-Spektroskopie

Inhaltsverzeichnis:

Vorwort

Die Energie der meisten Molekülschwingungen und -Rotationen liegt im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Darunter versteht man Strahlung der Frequenzen 10^{12}-10^{14} *Hz*. Dieser Bereich des elektromagnetischen Spektrums liegt zwischen dem sichtbaren Spektralbereich und den sehr kurzen elektrischen Wellen (Mikrowellen).

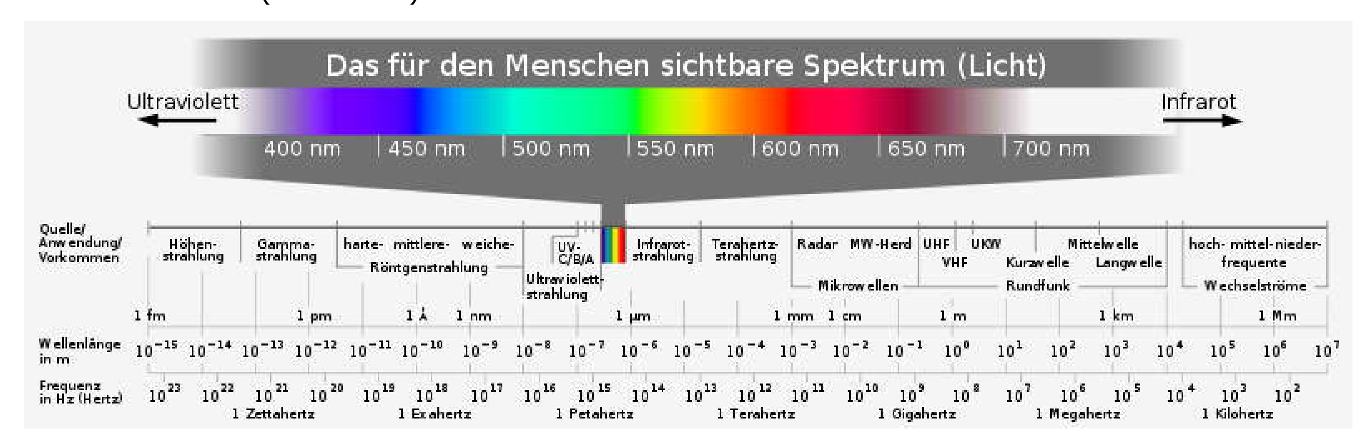


Abbildung 1 : Ausschnitt des elektromagnetischen Spektrums

Es gibt zwei Möglichkeiten, Molekülschwingungen zu beobachten:

1. in Absorption als IR Spektrum (Kapitel IR-Spektroskopie) oder

2. indirekt in Emission als Raman-Spektrum (Kapitel Raman-Spektroskopie)

IR-Spektroskopie

Die IR Spektroskopie wird vorwiegend angewendet für die qualitative Analyse von organischen Substanzen und einigen anorganischen Ionen zur:

1 Identifizierung von funktionellen Gruppen

Die charakteristischen Schwingungen von funktionellen Gruppen, die Gruppenfrequenzen, liegen in wohldefinierten Regionen des IR-Bereiches. Dadurch können viele funktionelle Gruppen durch ihre Schwingungsfrequenzen identifiziert werden.

2 Reaktionskontrolle bei Synthesen

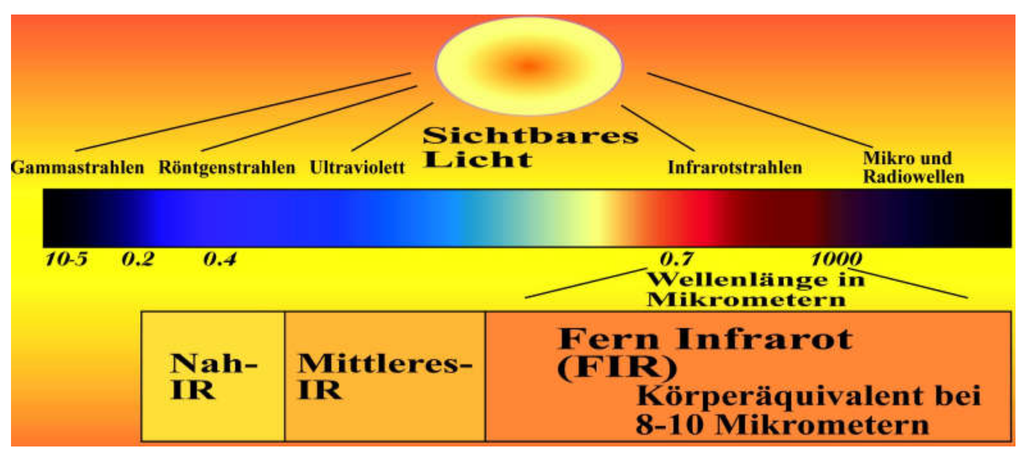
Verbunden mit einer unkomplizierten Aufnahmetechnik ist die IR-Spektroskopie zum einfachsten, schnellsten und oft zuverlässigsten Mittel spektroskopischer Methoden geworden.

3 Identitätsprüfung und Strukturaufklärung

Die Tatsache, dass viele funktionelle Gruppen durch ihre Schwingungsfrequenzen identifiziert werden, lässt eine schnelle Zuordnung einer Substanz zu ihrer Verbindungsklasse zu. Ein geschulter Blick entscheidet sofort, ob ein Amin oder Keton, eine aliphatische oder aromatische Verbindung vorliegt. Außerdem existieren heute zahlreiche Vergleichsspektren. Die Anzahl der katalogisierten, sowie in der Literatur veröffentlichten, IR-Spektren dürfte gegenwärtig > 150.000 betragen, wobei dieser Umfang zunehmend durch die EDV-Technik nutzbar gemacht wird. Es sollte jedoch bereits an dieser Steile auf zwei entscheidende Nachteile der IR-Spektroskopie hingewiesen werden, die während einer Spektreninterpretation unbedingt beachtet werden müssen:

1. Eine eindeutige Namengebung ist nicht immer möglich (z.B. Substitutionsisomere, Substitutionstypen bei Aromaten).
2. Die IR-Spektroskopie ist eine wichtige Methode zur Strukturaufklärung, jedoch ist zur eindeutigen Substanzidentifizierung stets eine zweite strukturaufklärende Methode notwendig.

Die Lage einer Absorptionsbande im IR-Spektrum kann in Einheiten von *µm* oder durch die reziproke Wellenlänge (sogenannte Wellenzahl) in cm^{-1} ausgedrückt werden.



Aus apparativen Gründen unterscheidet man drei infrarote Teilbereiche: das kurzwellige Nahe Infrarot, das Mittlere Infrarot und das langwellige Ferne Infrarot. Obige Abbildung gibt eine Übersicht über die Benennungen und die - etwas fließenden - Grenzen dieser Bereiche.

4 Nahes Infrarot

Bereich: *12.500 – 4.000* cm^{-1}

Im Nahen Infrarot werden nur Ober- und Kombinationsschwingungen der im mittleren Infrarot beobachteten Grundschwingungen registriert. In der Analytik gewinnt dieser Bereich zunehmend an Bedeutung.

5 Mittleres Infrarot

Bereich: *4.000 – 400* cm^{-1}

Das Mittlere Infrarot hat in der IR-Spektroskopie die größte Bedeutung. Es umfasst die Wechselwirkungen der Valenz-, Deformations- und Gerüstschwingungen; damit liefert es die Information über funktionelle Gruppen und Teilstrukturen eines Moleküls.

6 Fernes Infrarot

Bereich: *400 – 40* cm^{-1}

Im Fernen Infrarot werden hauptsächlich Torsions- und Gerüstschwingungen registriert. Das Messen in diesem Bereich ist instrumentell schwierig und wird deshalb nur in speziellen Fällen angewendet.

7 IR-Absorption und Molekülbau

Das Auftreten einer Absorptionsbande bei z.B**.** *1.000* cm^{-1} besagt, dass die der IR-Strahlung ausgesetzten Probenmoleküle unter Aufnahme von Strahlungsquanten einen energetisch höheren Zustand einnehmen, der *11,97* $^{kJ}/_{mol}$ über dem Grundzustand liegt. Offenbar sind viele solcher Übergänge möglich, wie der Bandenreichtum von IR-Spektren beweist. Doch welcher Art sind diese Molekülzustände, das heißt, wie „verbraucht" das Molekül die angebotene Strahlungsenergie?

7.1 Rotations-Schwingungsspektren

Ein Molekül besteht bekanntlich aus Atomen, die durch chemische Bindungen zusammengehalten werden. Als dynamisches System hat es zwei Möglichkeiten, seinen Energieinhalt zu vermehren:

1. Aufnahme von Elektronen-Bewegungsenergie
2. Aufnahme von Energie zur Bewegung der Atommassen.

Elektronenübergänge erfordern Strahlungsquanten *≥ 42* $^{kJ}/_{mol}$. Solche Energien stehen im IR nicht zur Verfügung. Die entsprechenden Absorptionsbanden liegen im sichtbaren und im UV-Spektralbereich.

Zur Bewegung der Atome hat ein Molekül, das aus **n** Atomen besteht, **3n** Freiheitsgrade (in den 3 Dimensionen des Raumes). Davon entfallen 3 auf die Translation (Fortbewegung des Moleküls), die als nicht quantenhafter Vorgang für spektroskopische Betrachtung entfällt. Weitere 3 Freiheitsgrade benötigt das Molekül zur Rotation um seine Trägheitsachsen. Die restlichen *3n-6* Bewegungsfreiheitsgrade ergeben die eigentlichen Molekülschwingungen, d.h. periodische Bewegungen der Atome um ihre Ruhelage[1].

Die Schwingungen erfolgen mit relativ kleiner Amplitude - etwa 10 % der Atomabstände - und mit hoher Frequenz. Zur Anregung benötigt eine Molekülschwingung *0,4 – 40* $^{kJ}/_{mol}$. Das sind typische Energien des Mittleren und Nahen Infrarot-Spektralbereiches. Im IR-Spektrum äußern sich also Übergänge zwischen Schwingungsniveaus. Jede der *3n-6* Normalschwingungen[2] eines Moleküls muss zu einer Absorptionsbande führen, sofern ihre Anregung erlaubt ist und sie nicht mit einer anderen Schwingung energiegleich ist (Entartung).

Rotationsübergänge brauchen kleinere Energien: zwischen *0,4 – 40* $^{kJ}/_{mol}$. Deshalb liegen reine Rotationsspektren im langwelligen Fernen Infrarot und im Mikrowellengebiet. Aus diesem Grunde wird auch mit der Schwingung gleichzeitig die Rotation angeregt, sofern das Molekül in der Lage ist, zu rotieren (Rotations-Schwingungsspektren). Eine vergleichende schematische Darstellung des Elektronen-, Schwingung- und Rotationsenergieniveaus ist in Abb. 2 zu sehen. Rotations-Schwingungsspektren werden in der Gasphase beobachtet. Solche Gasspektren zeigen Bandenfeinstruktur (P-, R-Zweig) und sind bei hohem Auflösungsvermögen manchmal in einzelne Rotationslinien aufgespalten.

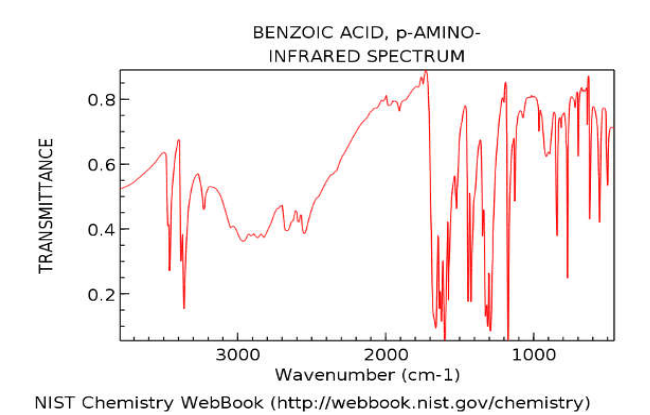


Abbildung 2 : IR-Absorptionsspektum von 4-Aminobenzoësäure

[1] Lineare Moleküle besitzen *3N-5* Schwingungsfreiheitsgrade, da eine Rotationsmöglichkeit entfällt.

[2] Bei einer Normalschwingung schwingen alle Atome mit gleicher Frequenz, der Eigenfrequenz, und in gleicher Phase, aber mit verschiedener Amplitude. Normalschwingungen leisten keine Arbeit aneinander. Die Gesamtbewegung des Moleküls entsteht durch Überlagerung von Normalschwingungen.

7.2 Auswahlregeln

Der Vorgang der Anregung einer Molekülschwingung ist als Resonanzerscheinung zu verstehen. Wenn die Frequenz der elektromagnetischen Welle, deren Feld das Molekül bei der Aufnahme des Spektrums ausgesetzt ist, mit einer der *3n-6* bzw. *3n-5* Eigenfrequenzen - oder mit einem Oberton bzw. Kombinationston[3] - des Moleküls übereinstimmt, dann tritt Energie von der Welle zum Molekül über, indem sich die Amplituden der schwingenden Atome vergrößern. Der Vorgang ist mit der Resonanz zweier Stimmgabeln vergleichbar. So wie das Medium Luft nötig ist, damit sich die Schwingungen der ersten Stimmgabel auf die zweite übertragen, so braucht das elektromagnetische Strahlungsfeld einen Ansatzpunkt am Molekül. Dieser ist das elektrische Dipolmoment.

Eine Schwingung ist nur dann IR-aktiv, d.h. sie erzeugt nur dann eine Absorptionsbande im IR-Spektrum, wenn ein infolge einer Molekülschwingung sich änderndes Dipolmoment mit dem schwingenden elektrischen Vektor des Lichtes in Wechselwirkung tritt. Eine einfache Regel erlaubt es zu entscheiden, wann diese Wechselwirkung und damit Lichtabsorption eintritt. Das Dipolmoment des Moleküls muss in einem Extrem der Schwingung verschieden sein von dem im anderen Extrem der Schwingung. Beim Raman-Effekt tritt eine analoge Wechselwirkung zwischen Licht und Polarisierbarkeit des Moleküls auf, was andere Auswahlregeln zur Folge hat**.**

Als wichtigste Konsequenz dieser Auswahlregeln folgt, dass in einem Molekül mit Symmetriezentrum die Schwingungen, die symmetrisch zum Symmetriezentrum erfolgen, IR-inaktiv (d.h. verboten) sind, da sich dabei das Dipolmoment nicht ändert. Diese Schwingungen sind jedoch Raman-aktiv, weil sich dabei die Polarisierbarkeit ändert. Umgekehrt sind jene Schwingungen, die nicht symmetrisch zum Symmetriezentrum erfolgen, Raman-inaktiv und aktiv im IR. Raman- und IR-Spektrum können sich also ergänzen. Das leichter erhältliche IR-Spektrum liefert dem organischen Chemiker jedoch mehr Information, da die meisten funktionellen Gruppen kein Symmetriezentrum besitzen. Daher besitzt die IR-Spektroskopie bei der Strukturbestimmung auch ungleich größere Bedeutung als die Raman-Spektroskopie.

Die Symmetrieeigenschaften eines Moleküls in einem Kristall können sich von denen im isolierten Molekül unterscheiden. Dies kann zum Auftreten von IR-Absorptionsbanden in einem Festkörper-Spektrum führen, die in Lösung oder in der Gasphase verboten sind.

7.3 Zuordnung von Schwingungsarten

Es ist das Hauptanliegen des Spektroskopikers möglichst viel Information über die spektroskopierte Substanz aus den IR-Aufnahmen zu ziehen. Im Prinzip kann man bei Kenntnis der Massen- und Bindungsverhältnisse der Atome sowie der Geometrie des Moleküls die Absorptionsfrequenzen berechnen. Wesentlich interessanter für die Strukturforschung ist der umgekehrte Vorgang, aus dem beobachteten Spektrum Struktur und Bindekräfte zu bestimmen. Wegen der mathematischen Schwierigkeiten einer Normalkoordinatenanalyse ist dies nur für kleine Moleküle und solche mit hoher Symmetrie gelungen. In der analytischen Praxis ist die totale Zuordnung aller Absorptionsbanden zu den zugrundeliegenden Molekülschwingungen in der Regel nicht gefragt. Meistens genügt es Teilbereiche des Spektrums zu interpretieren, etwa zum Zwecke der Identifizierung einer unbekannten Substanz (qualitative Analyse). Dabei helfen die sogenannten „Gruppenfrequenzen" oder „charakteristische Frequenzen", die man mit mehr oder weniger Erfahrung im Spektrum aufzufinden versucht. Gruppenfrequenzen sind solche Absorptionsfrequenzen, die Schwingungen bestimmter Strukturgruppen des Moleküls (z.B. funktionelle Gruppen) zugeschrieben werden können. Sie sind weitgehend unbeeinflusst von Schwingungen des Molekülrestes (geringe Kopplung) und daher „charakteristisch" für die Anwesenheit der betreffenden Atomgruppierung in der Untersuchungssubstanz und zwischen ***4.000 – 1500 cm^{-1}*** zu beobachten.

[3] Als Normalschwingung bezeichnet man Grundschwingungen, wenn das Molekül in den ersten angeregten Schwingungszustand übergeht. Dies ist der Normalfall bei Raumtemperatur, daher entsprechen die Banden im Mittleren Infrarot und Fernen Infrarot größtenteils Grundschwingungen (Grundschwingungsbereich 4000-100 cm^{-1}, Abb. 1). Es treten jedoch auch schwache Obertöne mit den Frequenzen $2v_i$, $3v_i$ ... der Grundschwingungen i auf, sowie ebenfalls schwache Kombinationsbanden $v_1 + v_2$ und $v_1 - v_2$ zweier Grundtöne. Im Nahen Infrarot kommen nur Obertöne vor. daher der Name Obertongebiet.

O = C = O Z = 3N - 5			
Schwingungs-Nr.	**Wellenzahl [cm^{-1}]**	**Schwingungsart**	**Bemerkungen**
1	1285	Symmetrische C=O–Valenzschwingung	IR-inaktiv Raman-aktiv
2	2349	Asymmetrische C=O–Valenzschwingung	IR-aktiv
3 + 4	667	Deformationsschwingung	IR-aktiv 2-fach entartet

Tabelle 1 : Normalschwingungen des Kohlendioxids

Die Gerüstschwingungen eines Moleküls als Einheit verursachen Absorptionsbanden bei relativ niederer Energie (unterhalb ***1.500 cm^{-1}***), deren Lagen charakteristisch für das Molekül sind. Diese Banden erschweren die Zuordnung von lokalisierten Schwingungen unterhalb ***1.500 cm^{-1}***, da Überschneidungen der Banden auftreten. Häufig werden Banden unterhalb ***1.500 cm^{-1}*** beobachtet, die man nicht auf Fundamental-schwingungen zurückführen kann, sondern die durch Ober- und Kombinationsschwingungen entstehen. Gelegentlich haben diese Banden diagnostischen Wert, im Allgemeinen sind sie jedoch von geringerem Nutzen.

O = C = S Z = 3N - 5			
Schwingungs-Nr.	**Wellenzahl [cm-1]**	**Schwingungsart**	**Bemerkungen**
1	859	C=S–Valenzschwingung	IR-aktiv
2	2062	C=O–Valenzschwingung	IR-aktiv
3 + 4	520	Deformationsschwingung	IR-aktiv 2-fach entartet

Tabelle 2 : Normalschwingungen des Kohlenoxisulfids

Ein IR-Spektrum besteht demnach aus 2 großen Bereichen: oberhalb *1.500 cm^{-1}* befinden sich Absorptionsbanden, die funktionellen Gruppen zugeordnet werden können, während der Bereich unterhalb *1.500 cm^{-1}* viele Banden enthält und das Molekül als Ganzes charakterisiert. Dieser Bereich wird aus offensichtlichen Gründen als „Fingerprint"-Region bezeichnet. Die Verwendung dieses Fingerabdruck-Bereiches zur Feststellung der Identität einer Substanz mit einer authentischen Probe ist in den meisten Fällen wesentlich zuverlässiger als die Bestimmung des Mischschmelzpunktes. Die innerhalb der „Fingerprint"-Region liegenden Banden, die von funktionellen Gruppen herrühren, können zur Deutung herangezogen werden; solche Identifizierungen sollten jedoch nur als Hilfe betrachtet werden und sind keinesfalls beweiskräftig.

Die Zusammenhänge zwischen Molekülbau und Absorptionsfrequenz werden durch Modellbetrachtungen verständlich. Man stellt sich ein Molekül als ein System vor, das aus Massen verschiedener Größe (Atome) besteht, die durch Federn unterschiedlicher Stärke (chemische Bindungen) zusammengehalten sind. Die Schwingungsanalyse eines solchen Systems ergibt die zugehörigen Eigenfrequenzen, und es lassen sich weiter die prozentualen Auslenkungen und die Bewegungsrichtungen der an den Schwingungen beteiligten Massen feststellen. Auf diese Weise erhält man Schwingungsbilder, die den Schwingungsformen der *3N-6* bzw. *3N-5* Normalschwingungen des dem Modell zugrundeliegenden Moleküls entsprechen. In Abb. 2 sind Schwingungsformen einiger Moleküle und Strukturgruppen aufgezeichnet.

Allgemein teilt man Schwingungsformen in Valenzschwingungen und in Deformationsschwingungen ein. Erstere erfolgen in Richtung der Valenz und strecken bzw. verkürzen die Bindung zwischen 2 Atomen. Bei Deformationsschwingungen verändert sich periodisch der Winkel zwischen zwei oder mehr Bindeachsen. Weiter unterscheidet man symmetrisch und asymmetrisch hinsichtlich Symmetrieelementen des Moleküls (Ebene, Drehachse usw.) verlaufende Normalschwingungen (Symmetrieklassen). Symmetriebetrachtungen spielen wegen der Anregungsbedingungen - Änderung von Größe und/oder Richtung des Dipolmoments - bei Zuordnung eine große Rolle. Dem Praktiker helfen bei der Interpretation von Spektren die leicht verständlichen Erkenntnisse der klassischen Elektrodynamik.

Die Absorptionsfrequenz einer Valenzschwingung zweier Atome mit den Massen M_1 und M_2 wird in guter Näherung durch die Gleichung des harmonischen Oszillators beschrieben:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi * c} * \sqrt{\frac{f}{m_r}}$$

Gleichung 1 : Harmonische Oszillation

$$m_r = \frac{M_1 * M_2}{(M_1 + M_2) * N_m}$$

Gleichung 2 : Berechnung der reduzierten Masse

Legende:		
	c	Lichtgeschwindigkeit *[m/s²]*
	f	Kraftkonstante in
	m_r	reduzierte Masse, aus den relativen Atommassen *(M_1; M_2)*
	N_m	Avogadrokonstante, nach Gleichung 2 berechnet

Bindung	**Abstand [nm]**	**Absorption bei [cm-1]**		**Bemerkung**
C–C	0,154	992	(C_2H_6)	Die Absoptionsfrequenz und die Bindungsordnung nehmen **zu!**
C=C	0,133	1623	(C_2H_4)	
C≡C	0,120	1976	(C_2H_2)	

Tabelle 3 : Einfluss der Bindungsordnung auf die Valenz-Absorptionsfrequenz (M = konstant)

Bindung	**Absorption bei [cm-1]**		**Bemerkung**
C–F	1.048	(CH_3F)	Die Masse nimmt zu, die Absorptionsfrequenz nimmt ab!
C–Cl	732	(CH_3Cl)	
C–Br	611	(CH_3Br)	
C-I	533	(CH_3I)	

Tabelle 4 : Einfluss der Massen auf die Valenz-Absorptionsfrequenz (f = konstant)

Aus Gleichung 1 ist zu ersehen, dass die Absorption einer Valenzschwingung bei umso höherer Wellenzahl liegt, je fester die Bindung zwischen den schwingenden Atomen ist und je leichter die Massen sind. Umgekehrt sinkt die Absorptionsfrequenz mit abnehmender Bindungsordnung und mit steigenden Massen. In den Tabellen 4 und 5 sind diese Abhängigkeiten an Beispielen dargestellt. Die Kraftkonstanten spiegeln das Zunehmen der Bindungsordnung von der Einfach- zur Doppel- und Dreifachbindung wider; sie verhalten sich etwa wie *1:2:3*.

Für Deformationsschwingungen lässt sich keine so einfache Beziehung wie in Gleichung 1 formulieren. Im Prinzip gelten für die Frequenzlage aber die gleichen Regeln: Deformationen von Molekülteilen mit schweren Massen geben Anlass zu Banden im niederfrequenten Spektralgebiet; je leichter die beteiligten Atome und je schwerer deformierbar die Winkel sind, desto höher ist die Wellenzahl der Absorptionsbande.

Die geschilderten Abhängigkeiten erlauben es, den IR-Grundschwingungsbereich in gewisse Erwartungsgebiete einzuteilen, innerhalb derer bestimmte Molekülfrequenzen zu suchen sind. Sie bilden auch die Grundlage sogenannter Zuordnungstafeln (vgl. Literatur). In diesen Tafeln sind die typischen Absorptionsgebiete einer Reihe von Strukturgruppen tabelliert; sie bergen viel wertvolles Beobachtungsmaterial und sind eine große Hilfe bei der Interpretation von Spektren unbekannter Substanzen, wenn man sie mit der nötigen Vorsicht zu Rate zieht.

8 Qualitative Spektreninterpretation

8.1 Darstellung der Spektren

Ein Spektrum ist ein Diagramm, das die optischen Eigenschaften einer Substanz innerhalb eines Spektralbereiches angibt. Die Abszisse ist in die Einheiten des betreffenden Spektralgebietes unterteilt, die Ordinate in die Maßzahlen einer photometrischen Größe, die zur Absorption in Beziehung steht.

8.1.1 Abszisse

IR-Geräte registrieren linear in Wellenzahlen und beginnen fast immer bei *4.000 cm^{-1}*, lassen also das Nahe Infrarot unberücksichtigt. Dafür registrieren moderne leistungsfähige Geräte über den ganzen Mittleren Infrarot-Bereich hinweg bis in das kurzwellige Ferne Infrarot und erfassen in einem Lauf praktisch den gesamten Grundschwingungsbereich (vgl. Abb. 1). Das Ferne Infrarot ist ab etwa *200 cm^{-1}* nur mit besonderen Geräteversionen zugänglich. Oberspektren werden meistens mit großen, leistungsfähigen UV-Spektralphotometern gemessen, die das Nahe Infrarot mit erfassen.

Wellenzahllineare IR-Geräte wechseln üblicherweise bei *2.000 cm^{-1}* den Abszissenmaßstab. Damit wird der relativ absorptionsschwache Bereich zwischen *4.000 cm^{-1}* und *2.000 cm^{-1}* komprimiert und der wichtige Teil des Spektrums unterhalb *2.000 cm^{-1}* für eine bessere Ablesung gestreckt.

8.1.2 Ordinate

Aus apparativen Gründen misst man im IR nicht direkt die spektrale Absorption der Untersuchungssubstanz, sondern eine komplementäre Größe, die Durchlässigkeit (Transmission).

Das Auftreten von Banden ist typisch für den festen und flüssigen Aggregatzustand; lediglich die Gasspektren von kleinen Molekülen lassen sich z.T. in einzelne Linien aufspalten. Die Tiefe der Absorptionsbanden nennt man Intensität. Die Bandenintensität hängt neben apparativen und substanzspezifischen Einflüssen von der Zahl absorbierender Teilchen im Lichtweg ab, d.h. von der Schichtdicke der Probe und bei Lösungen von der Konzentration. Den quantitativen Zusammenhang beschreibt das Lambert-Beersche-Gesetz.

8.2 Interpretation eines Spektrums

Durch die Existenz von Tabellenwerken sowie Spektrenkatalogen und Computerbibliotheken ist die qualitative Analyse von Spektren auch für den Nicht-Spektroskopiker zu einem lösbaren Problem geworden. Bereits die Möglichkeit der Identifizierung durch Vergleich des Spektrums einer unbekannten Substanz mit dem einer Vergleichssubstanz macht die IR-Spektroskopie zu einer wertvollen Methode im analytischen Labor.

Sind funktionelle Gruppen festzustellen oder ist eine Strukturaufklärung durchzuführen, so sind folgende Überlegungen nützlich:

- Sperrgebiete von Löse- bzw. Suspensionsmitteln müssen eingezeichnet bzw. berücksichtigt werden.
- Es werden nur diejenigen Banden interpretiert, die sich eindeutig zuordnen lassen; die Lage einer Bande ist oft mehrdeutig!
- Beim Interpretieren von Banden sollten Zuordnungstafeln einbezogen werden; beim Zuordnen einer funktionellen Gruppe muss der gesamte Frequenzbereich (Gruppenfrequenzbereich und Fingerprint) beachtet werden. Eine entsprechende Aufstellung von Interpretationshilfen ist dem Literaturanhang zu entnehmen.
- Intensitäten werden im IR weniger häufig angegeben und sind schwieriger zu messen als bei UV-Spektren. Gewöhnlich charakterisiert man die Banden mit subjektiven Prädikaten wie stark (**s**), mittelstark (**m**), weniger intensiv (**w**) und variierend (**v**).
- Wird zum Vergleichen eine Spektrensammlung oder Computerbibliothek verwendet, so ist zu beachten, dass Prismengeräte linear in Wellenlängen und Gittergeräte linear in Wellenzahlen registrieren.
- Die aus dem Spektrum interpretierten funktionellen Gruppen bzw. Strukturelemente werden aufgelistet.
- Aufgrund der gefundenen Strukturelemente werden unter Berücksichtigung von Isomeren mögliche Strukturen aufgestellt.
- Nicht mögliche Strukturen sind mit Hilfe von anderen molekülspektroskopischen Methoden (NMR, MS) und einem Vergleich der physikalischen Konstanten eindeutig auszuschließen.
- Mehrkomponentengemische geben additive Spektren.

Verunreinigungen zeigen sich ab etwa 1 %, bei sehr intensiven Banden der Begleitsubstanz ab 0,1 %. Man sollte daher vor der Interpretation des Spektrums einer unbekannten Probe sicher sein, dass es sich um eine einheitliche Substanz handelt. Im Zweifelsfall empfiehlt sich eine chromatographische Reinheitskontrolle.

9 Das Spektralphotometer

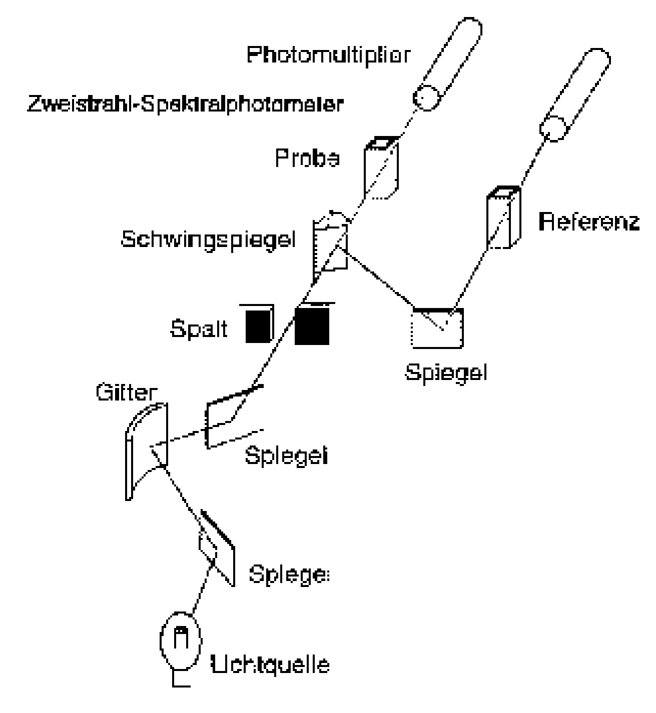


Abbildung 3 : Schematischer Aufbau eines Doppelstrahl-IR-Gerätes

9.1 Aufbau eines Zweistrahl-Spektralphotometers

Zur Beobachtung und Registrierung von Rotationsschwingungsspektren benötigt man eine Einrichtung, mit der man die Durchlässigkeit der Probe für elektromagnetische Strahlung in Abhängigkeit von der Wellenlänge messen kann. Ein derartiges Instrument wird als Spektralphotometer bezeichnet. Der schematische Aufbau eines Doppelstrahl-IR-Gerätes ist der Abb. 3 zu entnehmen. Die Strahlungsquelle sendet einen Mess- und einen Referenzstrahl gleicher Intensität aus. Das 2. Lichtbündel dient als Vergleichsstrahl und durchläuft z.B. bei Lösungen eine Küvette mit dem reinen Lösemittel. Ein rotierender Sektorspiegel (Chopper) bringt beide Strahlen - zeitlich abwechselnd - hintereinander zum Monochromator und Detektor. Bei unterschiedlichen Signalen steuert die Elektronik einen Motor an, der mit der Kammblende wieder Signalgleichheit herstellt. Die Kammblende, die zugleich auch die Schreiberfeder steuert, bildet somit die Probenabsorption nach.

9.2 Geräteelemente

9.2.1 Strahlungsquelle

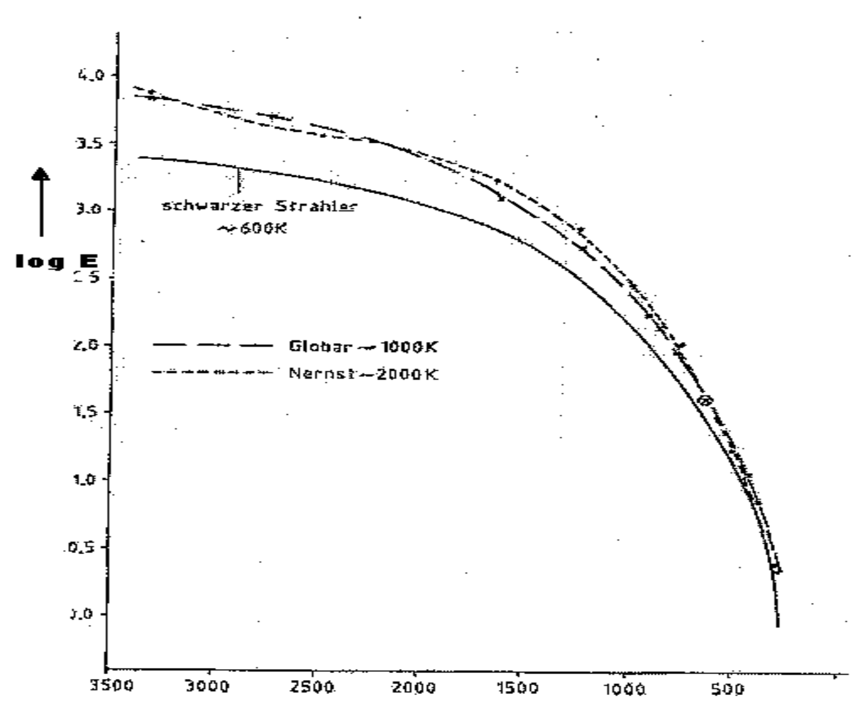


Abbildung 4 : Emissionskurven des schwarzen Körpers, Global und Nerststift

Als Strahlungsquelle wird die langwellige Flanke Planckscher Strahler benutzt (vgl. Abb. 4). Dazu werden Drähte aus CrNi bzw. Stäbe aus Oxiden seltener Erden (Nernst) oder Siliziumcarbid (Globar) elektrisch auf *1.500 – 1.800 K* erhitzt. Das Oxidgemisch des Nernst-Stiftes hat einen negativen Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes, d.h., seine elektrische Leitfähigkeit steigt mit Erhöhung der Temperatur. Bei Raumtemperatur ist diese Strahlungsquelle nichtleitend, so dass zur Zündung eine Hilfsheizung erforderlich ist. Ist er rotglühend, so kann er durch direkte Stromwärme weiter geheizt werden. Der Nernst-Stift ist wegen seiner hohen Betriebstemperatur im mittleren IR-Bereich die am meisten gebrauchte Strahlungsquelle. Allerdings ist er mechanisch sehr empfindlich und neigt - insbesondere bei unsachgemäßer mechanischer Halterung - zur Deformation, was die optischen Eigenschaften des Spektralphotometers beeinträchtigt.

Der Globar-Stab ist mit *6 – 8 mm* Durchmesser erheblich dicker und auch länger als der Nernst-Stift und weist daher eine höhere mechanische Festigkeit auf. Infolge seiner elektrischen Leitfähigkeit im kalten Zustand lässt er sich durch Anlegen geeigneter Spannung direkt zünden. Nachteilig sind seine niedrige Brenntemperatur *(1.500 K)* und, dadurch bedingt, seine geringere Strahlungsintensität im Maximum sowie seine erheblich höhere Leistungsaufnahme und die dadurch verursachte starke Erwärmung der ihn umgebenden Spektrometerbauteile. Er wird kaum noch verwendet.

In manchen Geräten werden auch keramische, mit einem metallischen Leiter beheizte Lichtquellen verwendet. Um ein Keramikstäbchen ist ein Heizdraht aus Platin gewickelt, und diese Drahtwendel ist mit einer gesinterten Schicht aus z.B. Aluminiumoxid umgeben.

In neuerer Zeit nehmen Laser als Strahlungsquellen an Bedeutung zu. Gaslaser überstreichen dabei verhältnismäßig kleine Teilbereiche ($C0_2$-Laser: *1.100 – 900* cm^{-1}; CO-Laser: *2.000 – 1.800* cm^{-1}; NO-Laser: *910 – 900* cm^{-1}). Um den ganzen mittleren IR-Bereich lückenlos abzudecken, werden Diodenlaser vom PbSnSe-Typ verwendet.

9.2.2 Probenraum

Der Probenraum dient zur Aufnahme des Probengefäßes (Küvette) bzw. zur Aufnahme jeder anderen Einrichtung, die zur Befestigung der zu untersuchenden Probe dient.

9.2.3 Monochromator

Der Monochromator (das Gitter) dient zur Erzeugung von monochromatischer Strahlung.

9.2.4 Strahlungsempfänger

Die wichtigste Gruppe von Strahlungsempfängern gehört zu den photoelektrischen Detektoren. Der Primärprozess ist hier die Wechselwirkung Photon-Elektron. Bei der 2. wichtigen Gruppe, den thermischen Empfängern, sind Eigenschaftsveränderungen der Materie maßgebend, die auf Temperaturänderung als Folge der Strahlungsabsorption zurückgehen. Die Strahlungsempfänger sind mit Rücksicht auf eine möglichst geringe Wärmekapazität zu meist klein und zierlich gebaut und infolgedessen mechanisch recht empfindlich.

9.3 Fourier-Transform-IR-Spektrometer

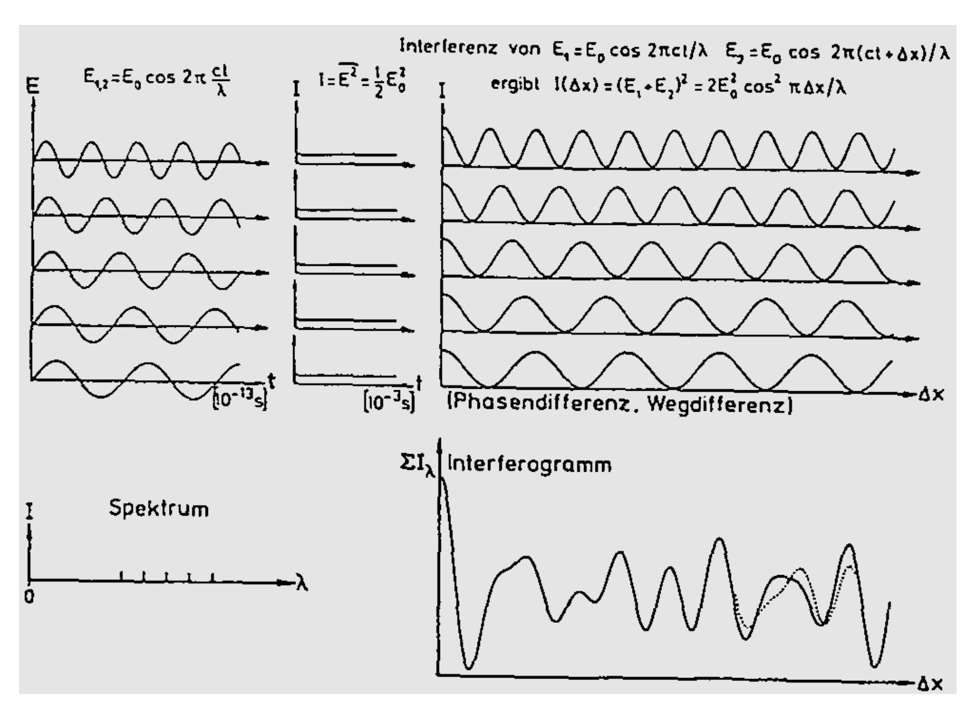


Abbildung 5 : Das Prinzip der Fourierspektroskopie

Die Fourierspektroskopie, bei der anstelle des Monochromators ein Interferometer eingesetzt wird, ist in Abb. 5 schematisch dargestellt. IR-Strahlung hat Frequenzen etwa von *1.013 – 1.014 Hz*, während die Detektoren nur *10 – 108 Hz* auflösen können. Sie zeigen deshalb einen konstanten zeitlichen Mittelwert der Intensität an. Treffen zwei räumlich getrennte Wellen gleicher Frequenz auf den Detektor, so wird die Summe der Intensitäten angezeigt. Bei einer Überlagerung (Interferenz) der Wellen hängt die Intensität von der Phasendifferenz zwischen den beiden Wellen (Verschiebung gegeneinander) ab, wie in Abb. 5 oben rechts dargestellt.

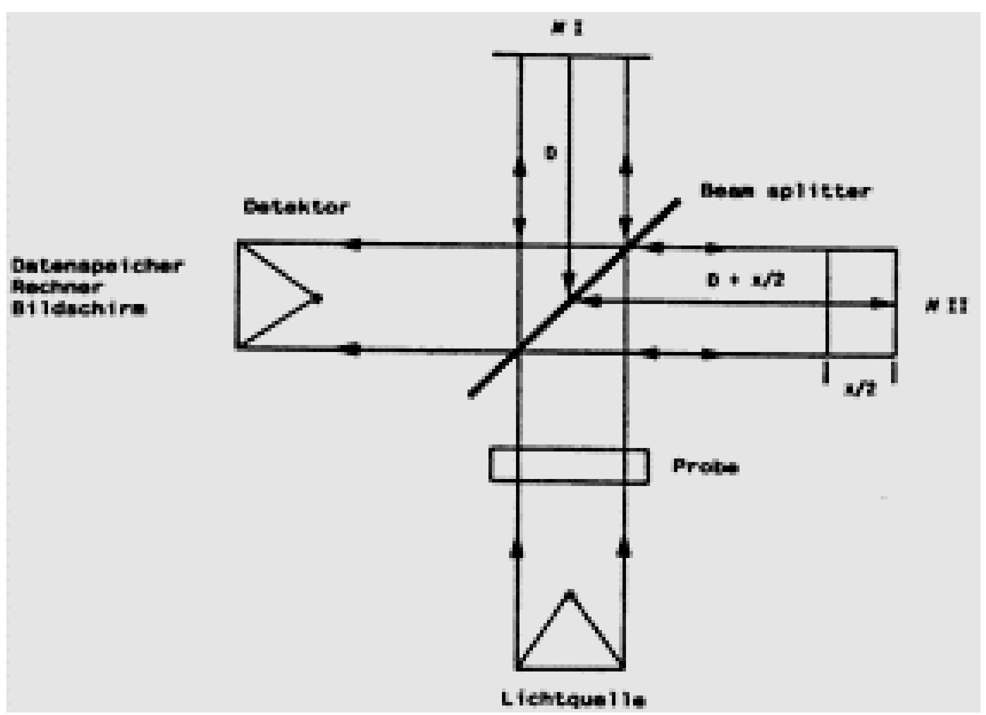


Abbildung 6 : Schematischer Aufbau eines Michelson-Interferometers

Eine definierte Phasendifferenz lässt sich mit einem Michelson-Interferometer erzeugen (Abb. 6). Die Strahlung wird von einem halbdurchlässigen Strahlteiler (Beamsplitter) aufgespalten, an den Spiegeln MI und MII reflektiert und zur Interferenz gebracht. Sind die Wege zwischen dem Strahlteiler und den beiden Spiegeln gleich lang, so interferieren die Teilstrahlen ohne Phasendifferenz, und man erhält für alle Wellenlängen maximale Intensität. Eine Verschiebung des Spiegels *MII* bewirkt eine Wegdifferenz und damit eine Phasendifferenz zwischen den beiden Teilstrahlen. Wie in Abb. 6 gezeigt, bedeutet eine bestimmte Wegdifferenz für unterschiedliche Wellenlängen unterschiedliche Phasendifferenzen. Summiert man die Intensitäten der Strahlung aller Wellenlängen für jede Wegdifferenz, so erhält man das Interferogramm (d.h. Intensität in Abhängigkeit von der Wegdifferenz). Durch eine vom Computer durchgeführte Fourier-Transformation erhält man das gewünschte Spektrum (Intensität in Abhängigkeit von der Wellenlänge). Das Auflösungsvermögen ist proportional der „Länge“ des Interferogramms, d.h. der Gesamtweglänge, die der Spiegel durchläuft. Der analysierbare Spektralbereich wird zu kürzeren Wellenlängen hin durch den Abstand der Messpunkte im Interferogramm begrenzt.

FT-IR-Spektrographen sind Einstrahlgeräte. Vor der Messung der Probe ist daher ein Referenzspektrum (z.B. reines Lösemittel) aufzunehmen, das vom Computer gespeichert wird.

Nach dem Registrieren der Probe als Interferogramm und der anschließenden Fourier-Transformation bildet der Rechner aus den beiden Einstrahlspektren den Quotienten: Intensität mit Probe und Intensität ohne Probe. Das Ergebnis stellt dann das Spektrum der Probe dar.

Das hohe Nachweisvermögen der FT-IR-Spektroskopie ermöglicht:

- die Messung extrem kleiner Probenmengen (Mikrotechnik)
- die Messung von Oberflächen durch Reflexion (ATR-Technik)

Die hohe Registriergeschwindigkeit ermöglicht:

- Aufaddieren von Spektren

Die Registrierung eines Interferogramms benötigt höchstens einige Sekunden. In der Praxis werden deshalb oft bis zu einige hundert Interferogramme hintereinander registriert und aufaddiert, was das Nachweisvermögen wesentlich erhöht.

- Kopplung mit Trennmethoden wie GC-IR (Ergänzung zu GC-MS)
- Kinetische Untersuchung rasch ablaufender Reaktionen

9.4 Probentechnik

IR-Spektren lassen sich von Substanzen in allen 3 Aggregatzuständen (gasförmig, flüssig, fest) sowie im gelösten Zustand aufnehmen. Die Wahl der geeigneten Methoden richtet sich nach der Beschaffenheit der Substanz und ihren physikalischen Eigenschaften. Zum Einbringen der Probe in den Strahlengang verwendet man verschiedenste Arten von Küvetten, sowie Vorrichtungen zur Befestigung selbsttragender Proben (Folien, Preßlinge). Küvetten nennt man geeignet gestaltete Gefäße, in denen flüssige oder gasförmige Proben mit definierter Schichtdicke in den Strahlengang gebracht werden können. Folgende Voraussetzungen müssen dafür gegeben sein:

- Die Fenster für den Lichtdurchtritt müssen für die jeweilige Wellenlänge durchlässig sein und möglichst keine Reflexions- oder Streuverluste verursachen.
- Das Fenstermaterial muss resistent gegenüber der Probe sein.

Als wichtigste Fenstermaterialien kommen *NaCl, KBr, CsI* sowie *KRS 5* in Betracht, wobei *NaCl* das Standardmaterial ist. Auf *KBr* und das teure *CsI* weicht man aus, wenn es der zu untersuchende Spektralbereich erforderlich macht. *KRS 5*, ein Mischkristall aus 42 % Thalliumbromid und 58 % Thalliumiodid, ist ein roter, weicher Kristall, der sich wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser und seines weiten Durchlässigkeitsbereichs besonders für Untersuchungen im langwelligen Spektralbereich und für wässrige Lösungen eignet. Beim Handhaben, vor allem beim Schleifen und Polieren von *KRS 5*, sind wegen der Giftigkeit Schutzhandschuhe zu tragen.

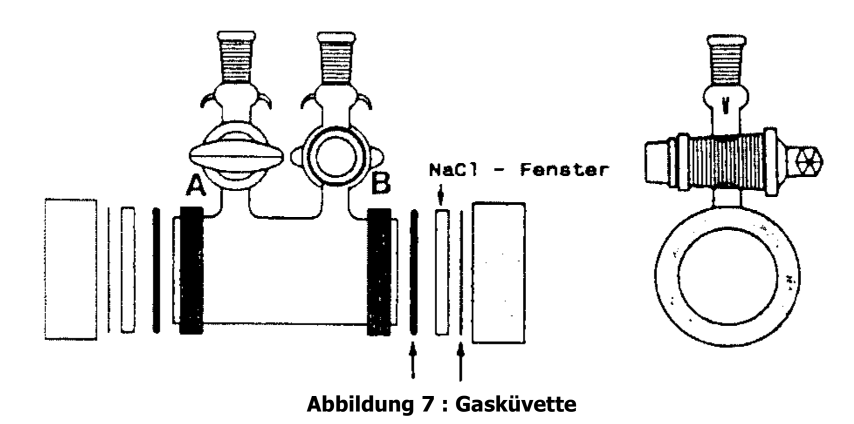


Abbildung 7 : Gasküvette

Gase werden in eine mit NaCl-Platten verschlossene Küvette von meist ***10 cm*** Länge eingeführt und direkt in den Strahlengang gebracht. Die meisten organischen Verbindungen haben jedoch zu geringe Dampfdrücke, um in der Gasphase gemessen werden zu können.

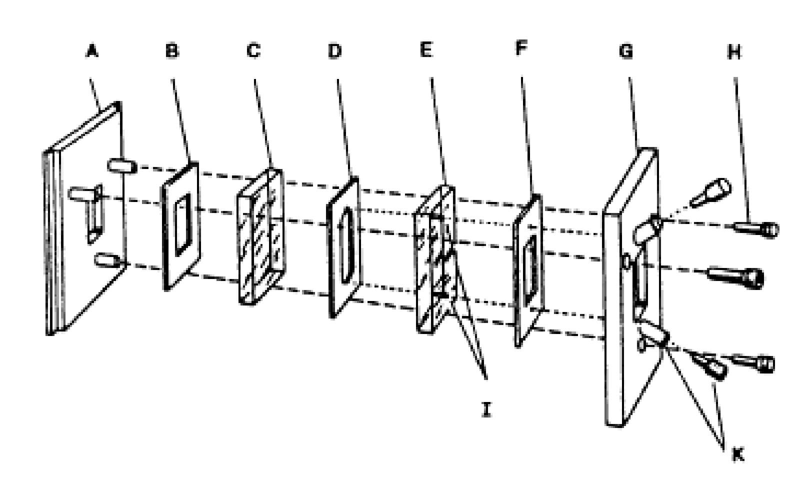


Abbildung 8 : Flüssigkeitsküvette

Flüssige Substanzen werden als Tropfen luftblasenfrei zwischen 2 NaCl-Fenstern von je *5 mm* Dicke gebracht, in einem entsprechenden Halter eingespannt und IR-spektroskopisch vermessen. Handelt es sich um schwach absorbierende Flüssigkeiten, so kann man Abstandhalter (Spacer) aus Reflon zwischen die beiden NaCl-Platten legen, um die Schichtdicke zu erhöhen. Störend sind bei dieser Technik Wassergehalte über *2 %*, da sie die Oberfläche der NaCl-Platten beschädigen (trüben).

Wird eine **Festsubstanz in Lösung** gemessen, muss die Eigenabsorption des Lösemittels berücksichtigt werden. Die von Lösemitteln verursachten Absorptionsbanden lassen sich in Zweistrahlgeräten mit einer Referenzküvette gleicher Schichtdicke, die nur reines Lösemittel enthält, kompensieren. Beträgt die Eigenabsorption jedoch mehr als 40 % (60 % Transmission), genügt die Messgenauigkeit nicht mehr für die exakte Aufzeichnung der Probenabsorption. Diese Zonen im Spektrum werden als Sperrgebiete bezeichnet. Bei der Lösemittelwahl sind nachfolgend genannte Anforderungen zu stellen:

- Hohe Reinheit („Uvasol", „zur Spektroskopie").
- Inertes Verhalten gegenüber Substanz und Küvettenfenster.
- Keine Beeinflussung des IR-Spektrums der gelösten Substanz.
- Möglichst geringe Eigenabsorption im zu untersuchenden Wellenzahlenbereich.
- Um die Wasserstoffbrückenbindung zwischen Substanz und Lösemittel möglichst gering zu halten, sollten unpolare Lösemittel eingesetzt werden.

Zur Anordnung der Küvetten siehe Abb. 7 + 8.

Als Aufnahmetechniken für Feststoffe seien die **Suspensions-**, **Preßlings-** sowie *Film- und Folien-Variante* genannt. Eine Suspension in Öl erhält man durch Verreiben von etwa *1 mg* Festsubstanz mit einem Tropfen Paraffinöl (z.B. Nujol). Die entstandene Paste wird dann so zwischen zwei NaCl-Platten gepresst, dass sich ein blasenfreier Film bildet. Aufgrund der Eigenabsorption im C-H-Schwingungsbereich wird das Paraffinöl vielfach durch Hexachlor- oder Hexafluorbutadien ersetzt. Diese Methode ist einfach und hat den Vorteil, dass man im völlig unpolaren Paraffinöl nicht mit Störungen zu rechnen hat, wie sie beim stark polaren Kaliumbromid (KBr-Preßling) auftreten können. Vor allem luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen können auf diese Weise gut präpariert werden.

Die KBr-Preßling-Technik wird bei Feststoffen am häufigsten angewendet. Sie hat den Vorteil, dass KBr keine zusätzlichen IR-Banden im Wellenzahlenbereich von 4.000 - 400 cm^{-1} erzeugt und auch bessere Spektren als nach der Suspensionstechnik erhalten werden. Nachteilig kann sich dieses hygroskopische Verhalten (schwache OH-Bande bei 3.450 cm^{-1}) des KBr äußern, aber auch zwischenmolekulare Wechselwirkungen mit der Festkörper-Substanz lassen die Bandenlage oft verschieden erscheinen im Vergleich zur Lage der Banden des gelösten Stoffes. Dies gilt besonders für funktionelle Gruppen, die an Wasserstoffbrückenbindungen teilnehmen. Andererseits ist die Zahl der aufgelösten Banden in Festkörper-Spektren häufig größer.

Zu untersuchende Filme nach der Film- oder Folientechnik gewinnt man meistens durch Eintrocknen lassen einer Lösung auf einer geeigneten Unterlage. Sehr dünne Filme werden auf eine IR-durchlässige Unterlage gelegt oder direkt auf ihr hergestellt (z.B. KBr-Preßling).

9.5 Kombination der IR-Spektroskopie mit Trennmethoden

Die qualitative Interpretation eines Spektrums wie auch die Identifizierung reiner Substanzen durch Spektrenvergleich ist nur dann erfolgreich, wenn die Probe einheitlich ist, wenn nämlich alle Absorptionsbanden des Spektrums mit Sicherheit derselben Substanz zuzuordnen sind. Banden von Lösemitteln oder einzelner bekannter Begleitkomponenten lassen sich zwar durch Kompensation eliminieren, zur Aufklärung einer Haupt- oder Nebenkomponente in einem Gemisch ist jedoch ihre Isolierung unumgänglich.

Wegen ihres geringen Substanzbedarfes und der hohen Trennleistung sind die chromatographischen Methoden zur Isolierung von Substanzen für die IR-Spektroskopie besonders gut geeignet. Angewendet werden vor allem bei flüchtigen Proben die GC, bei nicht flüchtigen die TLC sowie die LC.

Für die direkte oder indirekte Kombination der Trennmethode mit der IR-Spektroskopie kommt es darauf an, dass man in der Lage ist, kleinste Probenmengen zu handhaben.

Das einfachste Verfahren zum Auffangen einer gaschromatographisch getrennten Fraktion besteht in der Abkühlung des aus dem Gaschromatographen austretenden Gasstromes in einer Kühlfalle geeigneter Größe oder auch direkt in einer Mikroküvette. Diese Arbeitsweise führt allerdings nicht immer zum vollen Erfolg. Besonders störend sind häufig auftretende Verluste wegen des zu hohen Dampfdruckes der Substanz oder infolge Bildung von Nebel (Aerosol). Dies kann vermieden werden durch Auffangen der Substanz auf KBr-Pulver oder dadurch, dass das gaschromatographische Eluat in tiefgefrorenem Lösemittel aufgefangen wird.

Alle Versuche, die schnelle Gaschromatographie mit der langsamen IR-Spektroskopie zu koppeln, waren bisher darauf ausgerichtet, die Spektren entweder durch schnelle dispersive Spektrometer oder durch eine manuelle Probenaufbereitung, also durch Trennung der Vorgänge, zu erhalten. Erst mit dem Aufkommen der schnellen Fourier-Transform-IR-Spektrometer konnte das Problem der Zeitanpassung, wie im Fall der GC-MS-Kopplung, routinemäßig gelöst werden (vgl. Abb. 9).

In der Regel lassen sich GC-Trennungen mit gepackten Säulen problemlos durchführen, mit etwas Nachbesserung auch bei Kapillaren. Die Erfassungsgrenze liegt problembedingt bei etwa ***10 – 1.000 ppm*** Substanz (etwa ***20 ng*** absolut).

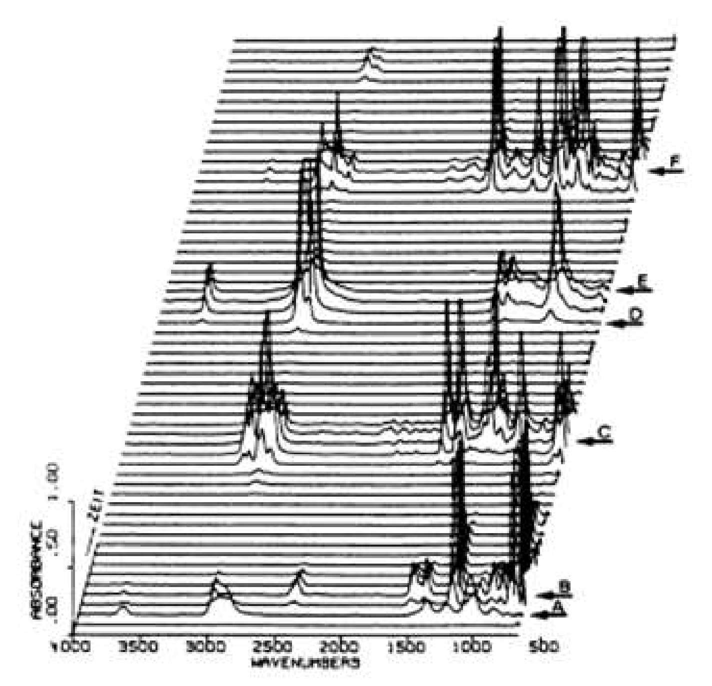


Abbildung 9 : Darstellung der während einer GC-Trennung aufgenommenen IR-Spektren in Abhängigkeit der Zeit

Bei der Spektreninterpretation ist zu beachten, dass sie im Allgemeinen am besten in der Absorptionsdarstellung erfolgt (vgl. Abb. 9) und dass es sich um Gasspektren handelt, die von den Spektren der flüssigen Phase zum Teil erheblich abweichen. Eine wesentliche Hilfe bieten die systemintegrierten und kommerziell erhältlichen Vergleichsspektrensammlungen, die abgesucht und als „Spektrum mit der besten Übereinstimmung" im Gesamtkurvenzug über das fragliche Spektrum der GC-Komponente geschrieben werden kann. Wenn auch die gleiche Substanz nicht immer gefunden wird, so erhält man doch gute Denkanstöße.

Für Gemische aus schwer- oder nichtflüchtigen Substanzen ist die Dünnschichtchromatographie eine ebenso wirksame wie billige und leicht zu handhabende Trennmethode. Die Masse der hierbei verwendeten Stoffportionen ist bei Anwendung von Mikrotechniken ausreichend groß, so dass es gelingt, von den getrennten Fraktionen deutbare IR-Spektren zu erhalten. Hierbei werden die in den einzelnen Flecken befindlichen Substanzen in geeigneter Weise eluiert und in KBr oder in ein Lösemittel überführt. Das Sichtbarmachen der Flecke darf in diesem Fall natürlich nicht durch Aufsprühen eines Reagenzes erfolgen. Wenn die Erkennung der Flecke nicht unter einer UV-Lampe durch Fluoreszenz möglich ist, so kann die Zone durch Besprühen einer auf derselben Platte befindlichen Parallelspur ermittelt werden.

Bei Verwendung stark polarer Lösemittel ist darauf zu achten, dass auch Anteile der Beschichtung eluiert werden können, die sich im Spektrum störend bemerkbar machen.

Es sind die verschiedensten Methoden zur Überführung der Substanzen aus dem Trägermaterial in eine IR-spektroskopisch messbare Form beschrieben worden. Am besten bewährt sich die Überführung in KBr. Die Literatur empfiehlt, das Trägermaterial um den fraglichen Fleck herum abzutragen, KBr-Pulver in Form eines Walles um den Fleck herum oder in Verlängerung des Fleckes aufzuschütten und durch vorsichtige Zugabe eines Lösemittels die Substanzen aus dem Trägermaterial in das KBr zu überführen. Andere Autoren empfehlen das Abtragen des Fleckes und Elution der Substanzen in einer kleinen Kolonne oder mit Hilfe von wick-sticks (im Handel erhältlich dreieckig KBr-Tabletten). In jedem Fall wird die Substanz mit Hilfe eines geeigneten Lösemittels am Ende des KBr-Walls, der Kolonne oder in der Spitze des wick-sticks angereichert und daraus ein KBr-Mikropreßling hergestellt. Auch die Überführung einer Substanz in Paraffinöl wird beschrieben, was besonders bei solchen Substanzen zu empfehlen ist, bei denen eine Reaktion mit KBr befürchtet werden muss.

Falls nur wenig Substanz vorliegt - insbesondere bei Anwendung von Mikrotechniken im Zusammenhang mit der Kombination von Trennmethoden mit der Spektroskopie - lassen sich oft in einem Arbeitsgang Aufnahmen mit verschiedenen Instrumententypen durchführen. KBr-Preßlinge (auch Mikropreßlinge) können nach Aufnahme des IR-Spektrums wieder zerkleinert und durch den Festkörpereinlaß einem Massenspektrometer zugeführt werden.

9.6 ATR-Technik für Oberflächenmessungen

Die *ATR-Technik* (**A**ttenuated **T**otal **R**eflectance) ermöglicht die Aufnahme von IR Spektren von Metall-, Lack- und Kunststoffoberflächen.

Die ATR-Einrichtung, bestehend aus einem Spiegelsystem und einem Messkristall mit hohem Brechungsindex, wird in den Probenraum des Spektrometers eingebaut (Abb. 10). Die Probe wird auf beiden Seiten des Messkristalls fest angepresst, damit zwischen den Grenzflächen ein guter Kontakt gewährleistet ist. Als Messkristalle eignen sich Germanium *(n = 4,0)* oder KRS-5 *(n = 2,37)*.

Die Oberfläche des Proben-Mediums mit der optisch dünneren Dichte absorbiert von der schräg einfallenden Infrarotstrahlung Strahlen einzelner Wellenzahlen. Die nicht absorbierte Strahlung wird unter einem bestimmten Winkel in den Kristall zurück reflektiert, um an die gegenüberliegende Grenzfläche zu gelangen. So wird der Strahl etwa 25-mal hin und her reflektiert, wobei jeweils ein Kontakt mit der Probenoberfläche stattfindet.

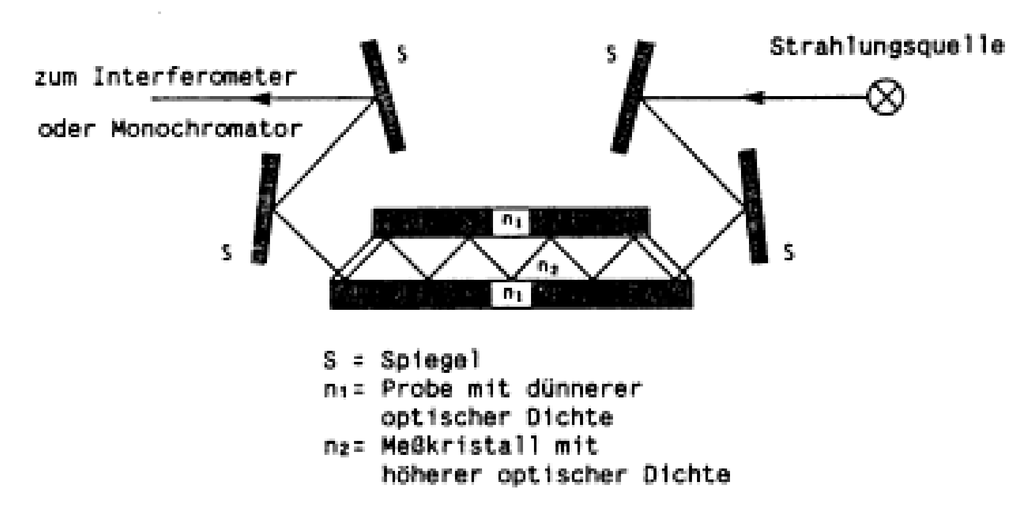


Abbildung 10 : Strahlengang bei einem ATR-Zusatzgerät innerhalb eines Gitter-IR-Spetrometers bzw. FT-IR-Spektrometers

Da die von der Probenoberfläche absorbierte Energie sehr gering ist, muss mit großer Messempfindlichkeit gearbeitet werden. Für ATR-Messungen werden daher mit Vorteil FT-IR-Spektrometer eingesetzt.

ATR-Spektren sind mit normalen Absorptionsspektren nicht ohne weiteres vergleichbar, weil das Spektrum durch den Einfallswinkel der IR-Strahlung auf den Messkristall beeinflusst wird.

Raman-Spektroskopie

Raman-Spektren werden im Allgemeinen nicht routinemäßig aufgenommen, und bis vor wenigen Jahren benutzte der organisch orientierte Chemiker sowie Grundlagenforscher die Raman-Spektroskopie selten zur Strukturermittlung. Trotzdem kann ein Raman-Spektrum bei speziellen Problemen eine nützliche Ergänzung zur IR-Spektroskopie sein. Die Anwendbarkeit der Raman-Spektroskopie ist zudem in den letzten 5 Jahren durch die Einführung neuer Techniken - wie z.B. Fourier-Transform-Raman, Hadamard-Transform-Raman - und die Möglichkeit, Proben im tiefen UV-Bereich anzuregen, sowie durch die Verbesserung der Empfindlichkeit von Detektoren wesentlich einfacher und schneller geworden. Diese erweiterte Anwendungspalette ließ einen breiten Bereich von Benutzern auf Raman aufmerksam werden.

Neben anderen Untersuchungsmethoden hat bisher die Raman-Methode dem Wissenschaftler der analytischen Chemie eine Reihe besonderer Vorteile gebracht: Raman liefert detaillierte Informationen über die molekulare Zusammensetzung und den strukturellen Aufbau des untersuchten Stoffes in einer berührungslosen und zerstörungsfreien Weise. Zudem ist nur geringe oder gar keine Probenaufbereitung nötig, wobei sich die Raman-Methode besonders gut auf wässrige Lösungen anwenden lässt. Die somit gewonnenen detaillierten Informationen über eine Probe dienen in vielen Fällen zur Gestaltung eines neuen Produktes, denn Hersteller tendieren aus unterschiedlichsten Gründen dazu, ihre bestehenden Produkte durch Veränderung zu verbessern, anstatt voll neue zu entwickeln.

1 Der Raman-Effekt

Bestrahlt man eine Probe mit monochromatischem Licht, das nicht absorbiert wird, treten folgende physikalischen Erscheinungen auf:

- der größte Teil des eingestrahlten Lichtes tritt ungehindert durch die Probe;
- reicht die Energie des eingestrahlten Lichtes aus, um bei den Probemolekülen einen Elektronensprung anzuregen, wird die zugeführte Strahlung als längerwellige Streustrahlung wieder emittiert (Fluoreszenz);
- ein geringer Teil der Lichtmenge wird in alle Raumrichtungen mit der Frequenz des eingestrahlten Lichtes gestreut (Rayleigh-Streuung);
- ein noch geringerer Teil des eingestrahlten Lichtes tritt ebenfalls als Streustrahlung in alle Raumrichtungen aus, besitzt aber eine Frequenzverteilung. Diesen Anteil gestreuter Strahlung kann man spektral zerlegen und registrieren. Es ist eine Frequenzverteilung entstanden durch Absorption und Re-Emission, verbunden mit Schwingungsanregung und -löschung (Raman-Streustrahlung).

Der Raman-Effekt ist somit als Folge der Wechselwirkung zwischen Materie und elektromagnetischer Strahlung zu interpretieren. Die Differenz zwischen der Frequenz des eingestrahlten Lichtes und einer Raman-Linie ist die Frequenz der dazu gehörigen Schwingung. Die Frequenzen der Raman-Linien oder Banden können größer oder kleiner sein als die Anregungsfrequenz.

Die Entstehung des Raman-Effektes lässt sich wie folgt erklären: Die Probe wird mit UV- bis vis-Licht hoher Intensität (Laserstrahl, früher Quecksilberdampflampe) bestrahlt. Eine Absorption findet nicht statt (die Anregungsenergie reicht für einen Elektronensprung nicht aus), es erfolgt aber eine Streuung (Raman-Strahlung). Die Elektronen schwingen dabei in einer Frequenz mit, die der Primärrichtung entspricht, ohne dass es zu „Quantensprüngen“ kommt. Das Zustandekommen dieses Effektes (Raman-Effekt) kann klassisch erklärt werden: Trifft Strahlung der Frequenz ν_0 auf isotrope Moleküle (in allen Raumrichtungen gleiche Eigenschaften aufweisend) auf, so induziert sie in ihnen ein elektrisches Dipolmoment μ, das der Polarisierbarkeit α der Moleküle und dem elektrischen Feldvektor proportional ist. Durch die zeitliche Änderung der Polarisierbarkeit, verbunden mit einer Änderung des elektrischen Dipolmoments, können also Moleküle mit Strahlung in Wechselwirkung treten. Die Strahlung tritt gestreut und um den übertragenen Energiebetrag ärmer, also längerwellig, Mit ν_R wieder aus der Probe aus. Die Differenz $\nu_0 - \nu_R$ wird vom Molekül zur Erhöhung seiner Schwingungsenergie ***(E = h*ν)*** verbraucht.

1.1 Auswahlregeln

Raman-aktiv sind daher solche Rotationen und Schwingungen von Molekülen, bei denen sich die Polarisierbarkeit mit der Rotations- und Schwingungsbewegung ändert. IR-aktiv sind hingegen Rotationen und Schwingungen von solchen Molekülen, bei denen sich das elektrische Dipolelement ändert.

Diese Auswahlregeln haben eine wichtige Konsequenz: In symmetrischen Molekülen sind Schwingungen, die symmetrisch zum Symmetriezentrum erfolgen, IR-inaktiv (keine Dipolmoment-Änderung), jedoch Raman-aktiv. Umgekehrt sind Schwingungen. die nicht symmetrisch zum Symmetriezentrum erfolgen, im Raman-Spektrum inaktiv (verboten) und im IR gewöhnlich aktiv (erlaubt). Dies sei an einem einfachen Beispiel, dem CO_2-Molekül, erläutert (Abb. 11). Bei der symmetrischen Valenzschwingung mit den Amplituden a und b ändert sich das Dipolmoment offensichtlich nicht. Diese Schwingung ist daher IR-inaktiv, sie führt zu keiner Absorptionsbande. Die Polarisierbarkeit im gestauchten Zustand a ist dagegen eine andere als im gestreckten Zustand b, d.h., diese Schwingung ist Raman-aktiv. Dies unterstreicht die Bedeutung der Raman-Spektroskopie für symmetrische Moleküle. Bei der asymmetrischen Valenzschwingung (c und d) sind die Verhältnisse genau umgekehrt: Die Polarisierbarkeit bleibt gleich, während sich das Dipolmoment ändert. Diese Schwingung tritt also im Raman-Spektrum nicht auf. Die Änderung von Polarisierbarkeit α und Dipolmoment μ bei den Valenzschwingungen des CO_2-Moleküls, ist in Abb. 11 ebenfalls graphisch dargestellt.

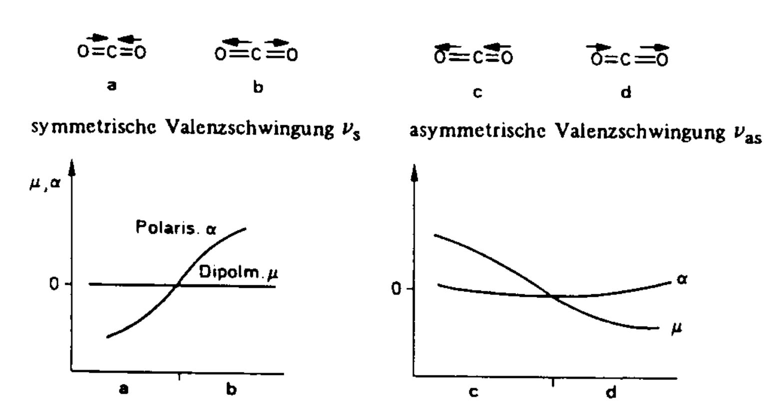


Abbildung 11 : Valenzschwingungen des CO_2-Moleküls und die Änderung von Polarisierbarkeit α und Dipolmoment μ.

2 Aufbau eines Raman-Spektrometers

Der Raman-Effekt kann naturgemäß nicht in Absorption gebracht werden, da die Frequenzverschiebung in der Probe erst induziert wird. Deshalb wird die Raman-Strahlung in Emission registriert, wobei ein Laserstrahl die Probe durchläuft und das gestreute, frequenzverschobene Raman-Licht senkrecht zu diesem Laserstrahl beobachtet wird. Durch die senkrechte Beobachtung **soll** gewährleistet werden, dass möglichst wenig der sehr intensiven, unverschobenen, direkten Laserstrahlung in das Registriersystem, d.h. den Monochromator, gelangt. Allerdings wird bereits bei Flüssigkeiten durch Tyndallstreuung, Staubteilchen in der Flüssigkeit usw., ein geringer Teil der auf die Probe fallenden Laserstrahlung senkrecht zur ursprünglichen Strahlrichtung abgelenkt. Noch viel ungünstiger ist die Situation bei pulverförmigen Festkörpern, wo infolge von Reflexion und Brechung an den kleinen Kristalliten ein erheblicher Anteil der ursprünglichen Laserstrahlung in den Monochromator gelangt. In solchen Fällen kann durch einen Einfachmonochromator die Laserstrahlung nicht mehr sauber von der frequenzverschobenen Raman-Strahlung abgetrennt werden. Deshalb werden in der Raman-Spektroskopie meist Doppelmonochromatoren benutzt; bei der Untersuchung von pulverförmigen Proben manchmal sogar Dreifachmonochromatoren.

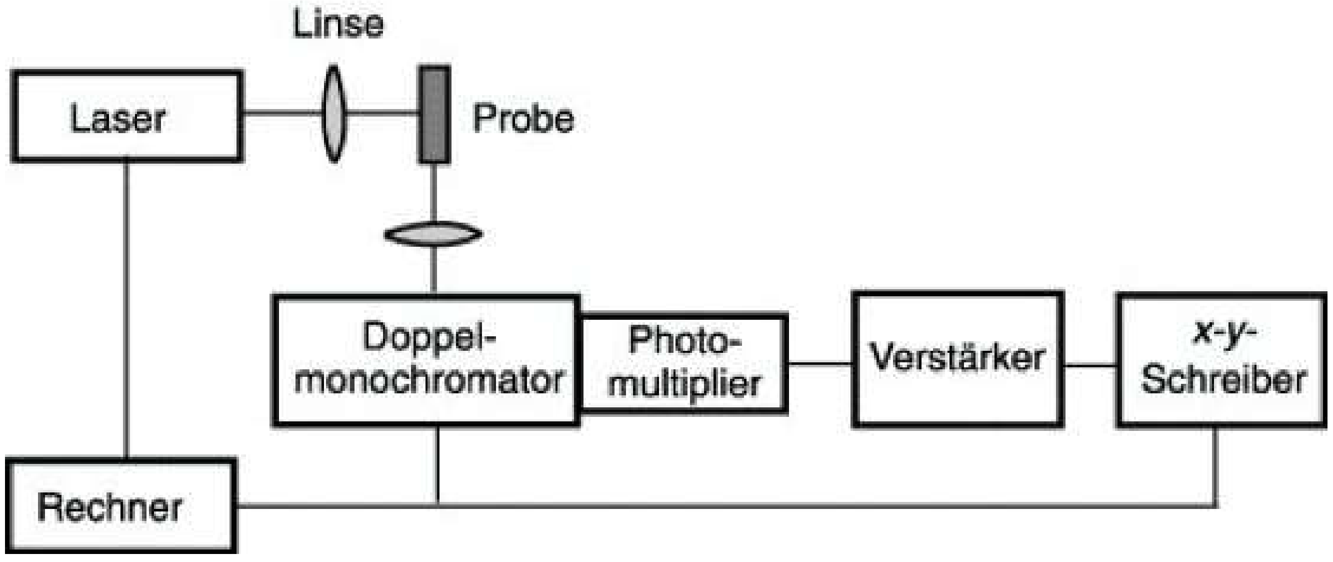


Abbildung 12 : Schematischer Aufbau eines Raman-Spektrometers

Zur Messung des Raman-Spektrums benötigt man monochromatisches Licht aus einer sehr intensiven Lichtquelle, dessen Wellenlänge zwischen dem UV- und IR-Gebiet liegen muss, da dort mit wenig Störabsorption zu rechnen ist. Allerdings können Fluoreszenz-Strahlungen aus Verunreinigungen der zu untersuchenden Probe das intensitätsschwache Raman-Streulicht vollkommen überdecken. Die Einführung des Gaslasers in den 60 er Jahren hat die benötigten Substanzmengen auf wenige mg reduziert, die Registrierzeit von Stunden auf Minuten verkürzt und gleichzeitig das Signal/Rausch-Verhältnis verbessert. Die meistbenutzten Laserlinien liegen bei *408 nm* bzw. *514,5 nm* bei Ar^+-Lasern und *647,1 nm* bei Kr^+-Lasern.

Abb. 12 zeigt das Schema einer Messeinrichtung, wie sie in der Raman Spektroskopie für die Routineanalysen benutzt wird. Das Laserlicht tritt durch die Probe und das Streulicht wird meist *90°* zur Einstrahlungsrichtung beobachtet, fokussiert und vom Kollimatorspiegel auf ein Gitter geworfen, wo es spektral zerlegt wird und nach Durchgang durch einen Austrittsspalt auf einen Detektor trifft. Als Detektor dient im Allgemeinen ein vielstufiger Sekundärelektionenvervielfacher. In Sonderfällen werden auch Vielkanaldetektoren benutzt. Diese erlauben eine simultane Registrierung des Gesamtspektrums bzw. eines Teils des Spektrums. Sie werden meist zur Beobachtung schneller Vorgänge eingesetzt.

3 Probentechnik

3.1 Transparente (farblose) Proben

Die Probentechnik bei reinen, farblosen Flüssigkeiten ist nahezu problemlos. Sie werden in ein sauberes Glasgefäß (Küvette) gefüllt und in den Laserfokus gebracht. Handelt es sich dabei um luftempfindliche oder giftige Proben. die in abgeschmolzenen Glasampullen aufbewahrt werden, so lässt sich auch das Originalgefäß als Küvette verwenden. Die Ampulle braucht somit nicht geöffnet zu werden. Stehen nur sehr geringe Probenmengen zur Verfügung. so werden häufig kleine Schmelzpunktröhrchen als Küvette benutzt.

Gase werden ebenfalls in Glasgefäße abgefüllt, die ihrerseits als Küvette dienen.

Liegen Festkörper als optisch klare Einkristalle vor, so können diese meist ohne weitere Vorbereitung in den Fokus gebracht werden. Bei pulverförmigen Festkörpern trifft der Laserstrahl entweder auf die dem Spalt zugewandte Seite der Probe (Reflexionsmethode) oder auf die dem Spalt abgewandte Seite der Probe (Durchstrahlmethode). Bei der Reflexionsmethode ist das Raman-Signal größer als bei der Durchstrahlmethode. Allerdings gelangt bei der Reflexionsmethode sehr viel nicht frequenzverschobenes Laserlicht in den Monochromator. Die Durchstrahlmethode ist im Allgemeinen günstiger. Dabei dürfen jedoch die Schichtdicken nicht zu groß sein, und das Pulver sollte möglichst grobkörnig sein.

Ein Vorteil der Raman Spektroskopie liegt in der Möglichkeit, auch Wasser als Lösemittel zu verwenden. In der IR-Spektroskopie ist Wasser wegen seiner starken Eigenabsorption und wegen der Verwendung von NaCl-Küvetten ein ungeeignetes Lösemittel. Dagegen können wässrige Lösungen ohne weiteres mittels Raman spektroskopiert werden. da in Glasküvetten gearbeitet wird und Wasser ein linienarmes, wenig intensives Raman-Spektrum besitzt.

3.2 Absorbierende (gefärbte) Proben

Bei absorbierenden Proben stört die Erwärmung der Probe im Bereich des Laserfokus. Deshalb werden absorbierende Proben entweder in eine transparente Matrix eingebracht (meist farbloses Lösungsmittel), oder die Messung wird mit rotierenden Küvetten durchgeführt. Bei rotierenden Küvetten verbleibt der bestrahlte Teil der Probe nur kurze Zeit im Bereich des Laserfokus und die Erwärmung wird stark reduziert.

3.3 Störung durch Fluoreszenz

Bei absorbierenden Proben kann durch die Laserstrahlung die Emission von Fluoreszenzstrahlung angeregt werden. Diese ist, genau wie die Raman-Strahlung, im Vergleich zur Frequenz der anregenden Strahlung langwellig verschoben; jedoch ist das Fluoreszenzspektrum meist nicht strukturiert. Die Fluoreszenzstrahlung kann sehr intensiv sein, so dass bereits bei kleinsten Beimengungen solcher Fluoreszenten zur Probe die Fluoreszenzstrahlung die eigentlich interessierende Raman-Strahlung der Probe völlig überdecken kann. In solchen Fällen muss entweder versucht werden, diese Beimengungen bzw. Verunreinigungen von der Probe abzutrennen, oder die Anregung muss mit möglichst langwelliger Laserstrahlung vorgenommen werden, d.h. in Frequenzbereichen, in denen die Fluoreszenten nicht mehr absorbieren.

4 Anwendungen

Die Raman Spektroskopie eignet sich besonders zur Charakterisierung unpolarer oder wenig polarer Bindungen, wie z.B. C≡C, C=C, N=N, C-C, O-O, S-S sowie Ringen. Die Gerüstschwingungen von C-C-Bindungen in Ringen sind im Raman-Spektrum meist wenig stärker als im IR-Spektrum. Dadurch lassen sich die Strukturen von Molekülgerüsten zuordnen. Umgekehrt sind die starken und charakteristischen IR-Banden polarer Gruppen wie C=O und O-H im Raman nur schwach vertreten.

Aus der Fülle der Anwendungen von Raman- und IR-Spektroskopie sollen 2 Beispiele herausgegriffen werden.

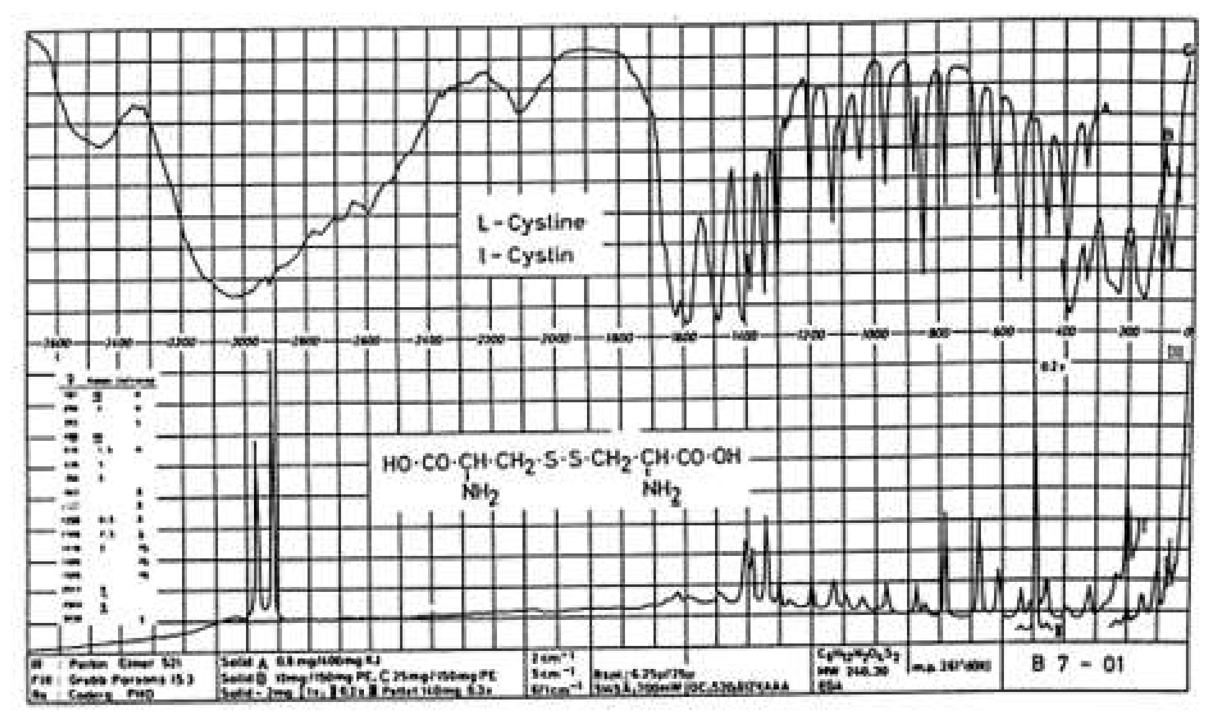


Abbildung 13 : IR- und Raman-Spektrum des Cystins

Abb. 13 zeigt das IR- und das Raman-Spektrum des Cystins. Man sieht deutlich, dass zwar viele Banden im IR- und Raman-Spektrum die gleiche Frequenz zeigen, jedoch zeigen die Schwingungen polarer Gruppen (wie Carboxylat- und die Ammonium-Gruppierung in der zwitterionischen Struktur *1.600* cm^{-1} bzw. *3.000* cm^{-1}) starke IR-Banden, während z.B. die Schwingung der S-S-Gruppe bei *500* cm^{-1} und die der C-H-Bindung bei *2.900* cm^{1} stark im Raman-Spektrum auftreten. Die Banden im fernen IR- und im Raman-Spektrum unterhalb *200* cm^{-1} zeigen für kristalline Substanzen typische Translations- und Torsions-Schwingungen der Moleküle auf ihren Gitterplätzen. Sie verschwinden, wenn die Kristalle schmelzen oder gelöst werden.

Polyvinylchlorid (PVC) ist ein Polymerisationsprodukt des Vinylchlorids. Wie schon in der Übersicht der IR-Spektroskopie angedeutet, liegt die Streckschwingung der C=C-Bindung des Vinylchlorids bei ungefähr *1.600* cm^{-1}. Dass es sich bei dieser Schwingung um eine Art Pulsation des Moleküls handelt, verursacht sie eine sehr starke Linie im Raman-Spektrum. Bei der Polymerisation des Vinylchlorids zu langen Ketten wird diese Doppelbindung gelöst, d.h. im Spektrum des Polymerisationsproduktes fehlt die entsprechende Raman-Linie. Dies gilt jedoch streng genommen nur für neu hergestelltes PVC. Bei Alterung wird aus den Ketten des PVC Chlorwasserstoff abgespalten, und es entstehen wieder Doppelbindungen. D.h.: je nach Alterungsgrad wird sich im Raman-Spektrum des PVC wieder eine Linie bei etwa *1.600* cm^{-1} zeigen.

Bisher hatte die Raman-Technik jedoch einen sehr großen Nachteil, nämlich das zusätzliche Auftreten von störender Fluoreszenz. Man schätzt, dass etwa 90 % aller Polymere durch die konventionelle Raman-Methode gerade deshalb nicht untersucht werden konnten. Glücklicherweise wurde dieses Problem durch die Entwicklung von wirtschaftlichen und leicht zu bedienenden Geräten der Fourier-Transform-Raniatz-Technik für den nahen Infrarotbereich gelöst.

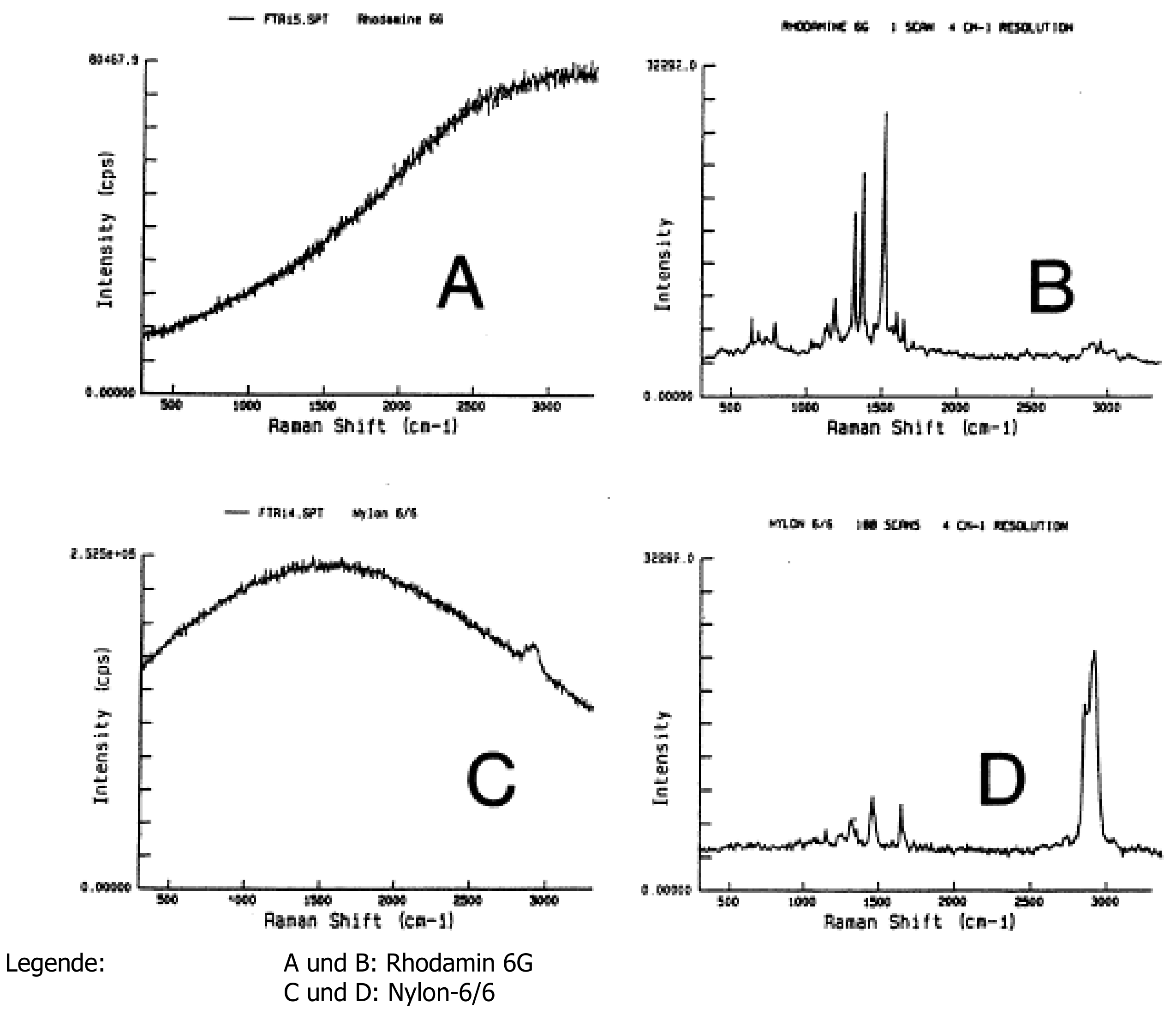
5 NIR-FT-Raman-Spektrometer

Neue technische Entwicklungen haben die Möglichkeiten der Raman-Spektroskopie drastisch verbessert. Verringert man nämlich die Energie der Lichtquanten der Erregerstrahlung, so wird der zur Fluoreszenz führende angeregte Zustand der potentiell fluoreszierenden Moleküle nicht mehr erreicht. Benutzt man z.B. die Strahlung des Nd-dotierten YAG-Lasers (Yttrium-Aluminium-Granat) bei *1.064 nm*, dann kann man leicht Raman Spektren vieler Proben erhalten, die bisher nicht zugänglich waren.

Einige vorhersehbare Schwierigkeiten mussten überwunden werden, bevor diese Methode nun Eingang ins Labor finden konnte. Insbesondere war dies das Naturgesetz, dass die Intensität der Raman-Strahlung proportional der 4. Potenz der emittierten Frequenz ist. Zur Erzielung des gleichen Strahlungsflusses der Raman-Strahlung muss daher beim Übergang von der Linie *488 nm* zu *1.064 nm* zur Anregung eine 20-90 mal so hohe Strahlungsleistung aufgewendet werden. Weiter gibt es keinen Strahlungsempfänger für den Nah-IR-Bereich mit ähnlich hervorragenden Eigenschaften, wie sie ein Photomultiplier im sichtbaren Bereich hat.

Diese Schwierigkeiten wurden überwunden durch eine effektivere Probenanordnung und besonders durch die Verwendung von NIR-FT-Raman-Spektrometern. Das sind Michelson-Interferometer für den Nah-IR-Bereich mit Prozessrechner zur Fourier-Transformation der Interferogramme in die gewünschten Spektren. Diese zeichnen sich nämlich gegenüber den bisher in der Raman-Spektroskopie verwendeten Gitterspektrometern durch den sogenannten Jaquinot-Vorteil aus. Dieser besagt, dass unter sonst gleichen Bedingungen hinsichtlich Größe und Auflösungsvermögen das Interferometer einen um 1-2 Zehnerpotenzen größeren Strahlungsfluss von der Probe zum Detektor transportiert.

Abb. 14A zeigt das durch Fluoreszenz überdeckte Raman-Spektrum von Rhodamin 6G, aufgenommen mittels konventionellem Raman-Spektrometer. Abb. 14B stellt ein Spektrum der gleichen Probe mittels NIR-FT-Raman dar. Hier fehlt der Fluoreszenzuntergrund völlig. Es ist dagegen unmöglich, solch ein Ergebnis zu erhalten, wenn man die Probe im sichtbaren Bereich anregt, da hier die Eigenfluoreszenz der Probe Detailinformationen nicht zulässt. Auch eine noch so aufwendige Vorbereitung der Probe kann die störende Eigenfluoreszenz nicht verhindern. Der Vorteil, der in der Anregung der Probe im nahen IR liegt, ist also klar ersichtlich.



Legende: A und B: Rhodamin 6G
C und D: Nylon-6/6

Abbildung 14 : Vergleich von Raman- und FT-IR-Spektren

Nicht alle Proben weisen eine so starke Eigenfluoreszenz auf wie Rhodamin 6G. In den meisten Fällen sind es aber eben gerade gewollte Probenzusätze oder ungewollte Verunreinigungen, die eine störende Fluoreszenz bewirken. Als Beispiel hierzu mag das Spektrum von Nylon-6/6 dienen (Abb. 14C). Das einzig starke Raman-Signal über den Fluoreszenzuntergrund rührt von der C-H-Verbindung her. Zunächst kann man annehmen, dass Nylon-6/6 aufgrund seines Aufbaus (Aminoketten und Carboxylgruppen) nicht fluoresziert. Offensichtlich enthält kommerzielles Nylon-6/6 jedoch Zusätze, welche die Fluoreszenz verursachen, was typisch ist für viele, wenn nicht für alle polymeren Materialien. Auch hier deutet Abb. 14D als NIR-FT-Raman an, wie leicht das Problem lösbar ist.

Frostschutzmittel, eine weitere Art typischer industrieller Proben, bietet kein Raman-Signal unter konventionellen Bedingungen. Meist werden den Frostschutzmitteln Fluoreszenzfarbstoffe beigemischt, um ihnen eine gewollte Farbe zu verleihen. Diese erfordern dann eine Analyse durch NIR-FT-Raman (Abb. 15).

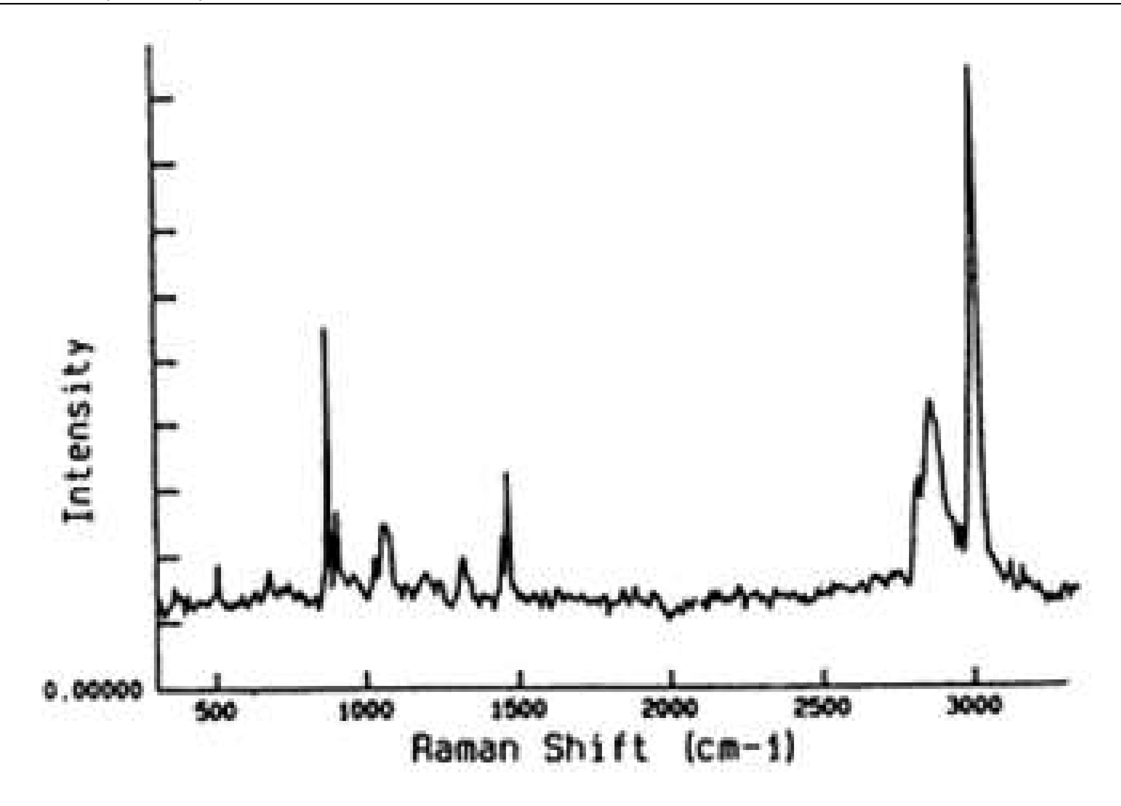


Abbildung 15 : FT-Raman-Spektrum von Ethylenglykol

5.1 Weitere Möglichkeiten der NIR-FT-Raman-Technik

Die neue Technik ermöglicht eine Reihe neuer Anwendungen. Mit Hilfe von Lichtleitfasern, deren Transmission im Bereich des Raman-Spektrums maximal ist, lassen sich Proben untersuchen, die sich in Höhlungen (auch lebender Individuen), in Geräten oder in Entfernungen von mehreren hundert Metern befinden. Durch Anwendung polarisierter Erregerstrahlung lässt sich die Ausrichtung von Molekülen (z.B. bei gereckten makromolekularen Stoffen) untersuchen. Sehr interessant ist auch die Untersuchung von Oberflächen von Objekten, wie Papier, Kunstwerken oder von Lebensmitteln. Wichtig ist auch die Möglichkeit, Anstrichfarben und wässrige Kunststoffemulsionen zu untersuchen. Selbst sehr schlecht streuende Substanzen, wie Keramik und Silicatmineralien, deren Spektren bisher praktisch nicht gewonnen werden konnten, lassen sich nun untersuchen.

5.2 Grenzen der NIR-FT-Raman-Spektrometrie und Vorsichtsmaßnahmen

Es darf nicht verschwiegen werden, dass manche Proben auch bei Anwendung der neuen Technik kein befriedigendes Raman-Spektrum zeigen. So zeigt zum Beispiel Steinkohle ein starkes kontinuierliches Spektrum, das auf die Fluoreszenz zum Beispiel von polycyclischen Aromaten zurückzuführen ist. Auch verschiedene Metalle können im Bereich des Raman Spektrums Fluoreszenz zeigen. Proben, die die Erregerstrahlung absorbieren, können sich erhitzen und ein kontinuierliches Emissionsspektrum aussenden.

Ein Nachteil der NIR-FT-Raman-Technik ist, dass die Erregerstrahlung unsichtbar ist. Man sollte daher entweder den Laserstrahl mit einem überlagerten Strahl des HeNe-Lasers markieren oder ihn mit einem Infrarotsichtgerät sichtbar machen. Auf jeden Fall sollte man bei Justierungen oder Hantierung mit dem freien Laserstrahl eine angepasste Schutzbrille tragen.

Anhang

1 Abbildungsverzeichnis

2 Gleichungsverzeichnis

3 Tabellenverzeichnis